Die quantitative Bestimmung des Antimons als Antimontrisulfid.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Heinrich Schieder
aus Weißenburg i. Bay.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1908.

Weißenburg i. B., 1908.
C. Fr. Meyer'sche Buchdruckerei (Georg Rascher).

Die quantitative Bestimmung des Antimons als Antimontrisulfid.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Heinrich Schieder
aus Weißenburg i. Bay.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1908.

Weißenburg i. B., 1908.
C. Fr. Meyer'sche Buchdruckerei (Georg Rascher).

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer und Chef Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann sage ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung der Arbeit stets entgegenbrachte; ebenso Herrn Dr. Karl Daniel, Assistent am genannten Laboratorium, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0025

Die quantitative Bestimmung des Antimons als Antimontrisulfid.

Nächst der längst aufgegebenen Fällung als basisches Chlorid, ist jene mittels Schwefelwasserstoff die älteste Methode der Abscheidung und Bestimmung des Antimons. Rose beschreibt dieselbe bereits im Jahre 1831 in seinem »Handbuch der analytischen Chemie« in folgender Weise:

p. 212, 213: »Das Antimon kann aus seinen Auflösungen, es mag in denselben als Oxyd, als antimonichte Säure, oder als Antimonsäure enthalten sein, nur dadurch vollständig niedergeschlagen werden, daß man durch die sauere, verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoff leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von oranienroter Farbe gefällt. Wenn Antimonoxyd in der Auflösung gewesen ist, so bekommt man einen mehr ziegelroten Niederschlag, wenn antimonichte Säure oder Antimonsäure vorhanden war, so geht die Farbe desselben ins Gelbe über; doch hängt auch von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab. — Hat man solange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, daß diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läßt man die Flüssigkeit bei höchstgelinder Wärme solange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Diese Vorsicht ist durchaus nötig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Das Schwefelantimon filtriert man darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süßt es mit reinem Wasser aus und trocknet es bei äußerst gelinder Wärme so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert; alsdann wird es gewogen.«

Rose erwähnt bereits, daß das so erhaltene Antimonsulfid keineswegs geeignet ist, als Grundlage für die Berechnung des zu ermittelnden Antimongehaltes zu dienen; auch nicht für den einfacheren Fall, daß alles Antimon ursprünglich in dreiwertiger Form vorlag. Es ist vielmehr notwendig, das rohe Antimonsulfid

einer weiteren Behandlung zu unterwerfen, wofür er zwei Verfahren in Vorschlag bringt. Das eine besteht darin, das gewogene Sulfid in rauchender Salpetersäure zu lösen, den Schwefel zu bestimmen und vom Antimonsulfidgewicht in Abzug zu bringen. Bei dem zweiten Verfahren wird das Sulfid im Wasserstoffstrom in reguli-nisches Metall übergeführt und dieses gewogen.

In den folgenden Auflagen des Rose'schen Handbuches finden wir diese Vorschriften ohne wesentliche Änderung über-nommen und sie blieben unter der Bunsen'schen Bestimmungs-form des Antimons als Antimontetroxyd maßgebend bis zum Jahre 1878 (Lieb. Ann. 192, 317) von wann ab die ebenfalls von Bunsen ausgearbeitete Bestimmungsmethode als Antimon-pentasulfid hauptsächlich zur Verwendung kam. Als aber durch die Untersuchung Thieles (Lieb. Ann. 263, 371; 1891) festgestellt worden war, daß der Bunsen'sche Antimonpentasulfidniederschlag nie normal zusammengesetzt ist, sondern stets einen geringeren Schwefel-gehalt aufweist, als der Theorie entspricht, wurde dieses Verfahren wieder verlassen und neben der Bunsen'schen, inzwischen von Brunck (Zeitschr. f. analyt. Ch. XXXIV. 171; 1895) kontrollierten und als zuverlässig befundenen Bestimmungsmethode als Tetroxyd, ausschließlich die Wägung als Trisulfid vorgezogen. Eine Ab-änderung erfuhr dieses Verfahren später durch Fresenius (Anlei-tung z. quant. chem. Anal. 1866, 164), wonach die Überführung des Rohsulfides in reines Antimontrisulfid am besten durch Er-hitzen im Kohlensäurestrom bis zur Gewichtskonstanz gelingt. Dieses Verfahren wird auch von Lwoff (Inaugural-Dissertation, Zürich 1893) als sehr zuverlässig empfohlen.

Paul (Zeitschr. f. analyt. Ch. XXXI. 537; 1892) bringt be-hufs Eliminierung der Papierfilter zuerst den Gooch-Tiegel in Vorschlag und empfiehlt geeignete Vorrichtungen zum Erhitzen desselben in einem indifferenten Gasstrom. Im Jahre 1901 äußern O. Petricioli und M. Reuter (Zeitschr. f. angew. Ch. 1901, 1179) erhebliche Bedenken gegen das Erhitzen des gefällten Antimontrisulfids auf höhere Temperaturen. Sie konstatieren, daß dabei sehr leicht und sogar unvermeidlich Antimonverluste durch Sublimation eintreten und verweisen auf Belege Fresenius, quantit. Anal. (französische Ausgabe 1900 § 125, 1 u. 1277), wonach Fehler bis in die Prozente auftreten.

So divergierten also zu Anfang dieses Jahrhunderts die An-sichten über die Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode des Antimons als Trisulfid mehr denn je.

Die erste umfangreiche Arbeit, die der Förderung dieses Problems gewidmet wurde und eine Entscheidung herbeizuführen bestimmt war, lieferte F. Henz (Zeitschr. f. anorg. Ch. 37., 1; 1903).

Die Abhandlung zerfällt, soweit sie hier in Betracht kommt, im wesentlichen in zwei Teile; nämlich 1. in die Fällung des Antimons als Sulfid und 2. das Verhalten desselben im Kohlensäurestrom. Zur Fällung benutzte er eine saure, verdünnte Antimonlösung. Über die gewählte Konzentration fehlt jede genauere Angabe; die Fällung selbst wurde nach Sharples (Zeitschr. f. analyt. Ch. 10., 343) ausgeführt; also in die saure, verdünnte, kalte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und während des Einleitens langsam zum Sieden erhitzt. Zum Filtrieren benutzte er Gooch-Tiegel. Eine Angabe, ob die Filtration heiss oder nach erfolgter Abkühlung stattfindet, fehlt ebenfalls. Die so gewonnenen Niederschläge wurden nun im Paul'schen Luftbad bis 300 Grad im Kohlensäurestrom erhitzt und die Gewichtsveränderung in bestimmten Zeitabschnitten kontrolliert, wobei sich ergab, daß ca. 0,2 g Antimontrisulfid in der Stunde unter den angegebenen Bedingungen 0,5—1 mg an Gewicht verlor. Die Farbe des Niederschlages ging dabei immer mehr ins weißliche über, ein Zeichen dafür, daß Oxydation eingetreten war. Henz stellte nun zwei Versuchsreihen an, um zu ermitteln, ob die Oxydation von dem der Kohlensäure beigemischten Sauerstoff herrührt, oder ob das Antimontrisulfid unter den gewählten Bedingungen reduzierend auf das Kohlensäuregas einzuwirken vermag. Da die Verluste auch auftraten, als er die Kohlensäure aus einem luftfreies Gas liefernden Kipp'schen Apparat entnahm und diese noch dazu über glühendes Kupfer leitete, so konnte wohl direkte Oxydation durch Luftsauerstoff als ausgeschlossen betrachtet werden. Da auch die gasanalytischen Untersuchungen, die zur Prüfung der von Henz vermuteten, übrigens sehr unwahrscheinlichen, indirekten Oxydationsmöglichkeit angestellt wurden, ein negatives Resultat lieferten, versuchte er durch Verbesserung der Apparatur zum Ziele zu gelangen. Dies erreichte er auch durch Verwendung eines nach seinen eigenen Angaben konstruierten Trockenschrankes. Bei Benützung desselben erhielten die Niederschläge noch bei andauerndem Erhitzen im Kohlensäurestrom auf etwa 300 Grad Gewichtskonstanz. Die Resultate sind sehr zufriedenstellend und damit wäre nun die Streitfrage wieder zu Gunsten der von O. Petricioli und M. Reuter so abfällig kritisierten Methode entschieden worden. Bei sorgfältiger Prüfung der Henz'schen Publikationen vermißt man indeß nicht selten, und zwar gerade in entscheidenden Fällen, präzise Angaben. So ist z. B. nicht einzusehen, warum ein mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehenes Erhitzungsröhrchen nicht stets einen gleichen Schutz gegenüber Oxydationsgefahr bieten soll und warum gerade eine Bedingung daraus gemacht wird, daß sich im Innern Schwefeldampf bildet. Ferner ist es

unverständlich, warum er bei seinen endgültigen Kontrollversuchen (l. c. 20 –21) nicht das Seite 9 so sehr empfohlene Filterröhrchen mit Witt'schen Siebplatten, sondern einen Gooch-Tiegel verwendet, da die zur Verwendung kommenden Substanzmengen ausnahmslos unter der von ihm selbst für die Verwendung von Filterröhrchen angegebenen Grenze (0,25 g Antimon) liegen. Nur nebenbei soll erwähnt werden, daß die von Henz benutzten Filterröhrchen sich in unserem Laboratorium nicht bewährten und nach mehrjährigem Gebrauch und Prüfung durch eine andere Konstruktion ersetzt werden mußten.

Derselbe Stoff wurde kurz darauf von E. Leher (Dissertation München 1904) bearbeitet. Die auf die Bestimmung als Antimontrisulfid bezüglichen Versuche führten im wesentlichen zu einer Bestätigung der von Henz gemachten Angaben. Außerdem wurde festgestellt, daß heißer Alkohol beim Auswaschen des Antimontrisulfidniederschlages dieselben Dienste zu leisten im Stande ist, wie Schwefelkohlenstoff (l. c. Seite 13 Fußnote) und daß die Gegenwart von Weinsäure auf die Resultate keinen Einfluß ausübt (l. c. Seite 14). Ein wesentlicher Fortschritt bestand in der Einführung einer Art zerlegbarer Liebig'scher Ente zum Erhitzen des Sulfids im Kohlensäurestrom, anstatt der von früheren Autoren benutzten Vorrichtungen.

Die neueste Arbeit über die Bestimmung des Antimons als Trisulfid stammt von Vortmann und Metzl (Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch. 44. 525; 1905). Sie stehen auf dem Standpunkt, daß die Frage durch Henz im Prinzip gelöst worden sei und daß alle Einwände gegen die Brauchbarkeit dieser Bestimmungsmethode des Antimons als Trisulfid der Berechtigung entbehren. Doch glauben sie das Verfahren durch geeignete Änderung der Fällungsbedingungen zu einem einfacheren gestalten und insbesondere die Zeitdauer einer solchen Bestimmung verringern zu können. Sie greifen auf die schon Rose (Journ. f. pr. Ch. 59., 331; 1853) bekannte Tatsache zurück, daß rotes Antimontrisulfid durch Erhitzen mit starken Säuren, vor allem mit Salzsäure, in eine schwarze, krystallinische Modifikation übergeführt werden kann. Als günstigen Säuregehalt ermittelten sie ca. 2,5 f. normal Konzentration. Die Fällung erfolgt bei Kochhitze; in Lösung gebliebenes Antimonsulfid wird durch Verdünnen mit kaltem Wasser abgeschieden; filtriert wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Gooch-Tiegel. Die Resultate sind befriedigend, doch das Bedürfnis nach präziseren Angaben ließ eine nochmalige Überarbeitung des Themas als nützlich erscheinen. Ich versuchte daher in dieser Richtung die Angaben von Henz, sowie von Vortmann und Metzl einer Prüfung zu unterziehen und den dabei gewonnenen

Resultaten eine größere Bedeutung dadurch zu geben, daß ich die in Betracht kommenden Bedingungen systematisch durchvariierte. Der experimentelle Teil erstreckt sich im Wesentlichen auf die Ermittlung des Einflusses der Salzsäure- und Antimonkonzentration, sowie der Temperatur auf die Resultate. Besondere Aufmerksamkeit schenkte ich der Untersuchung über die Natur der durch die Mitteilungen von Henz nur noch rätselhafter gewordenen Sublimate, die sich aus dem getrockneten Antimontrisulfid verflüchtigen.

I. Vorbereitender Teil.

Kontrollmaterial.

A. Als Kontrollmaterial diente mir **Antimonoxyd,** garantiert rein, von E. Merck in Darmstadt. Da dieses Präparat keinerlei leicht erkennbare Reinheitskriterien bot, so mußte der Schwerpunkt der Prüfung auf die Analyse gelegt werden.

1. Quantitative Analyse.

Diese Untersuchung ergab für das verwendete Antimonoxyd als Verunreinigung:

I. etwas Wasser,
II. geringe Mengen von Eisen und
III. Spuren von Chlor.

2. Quantitative Bestimmungen.

Um nun sichere Anhaltspunkte darüber zu haben, in welchen Mengenverhältnissen sich diese Verunreinigungen in meiner Ausgangssubstanz befänden und in wieweit diese von Einfluß auf die Resultate wären, wurde die quantitative Untersuchung vorgenommen. Es galt nun zunächst den Wassergehalt festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge Antimonoxyd in einer Trockenbüchse erhitzt. Das Erhitzen erfolgt stufenweise:

I. 7,1799 g Antimonoxyd wogen nach

2 Stunden bei 220° 7,1617 g — 0,0182 g Abnahme

3 „ „ 220° 7,1551 g — 0,0066 g „

4 „ „ 220° 7,1533 g — 0,0018 g „

4	Stunden	bei 220°	7,1533 g		
				0,0034 g	Abnahme
3	„	„ 250°	7,1499 g		
				0,0053 g	„
6	„	„ 250°	7,1446 g		
				0,0038 g	„
3	„	„ 250°	7,1418 g		
				0,0011 g	„
3	„	„ 250°	7,1407 g		
				0,0008 g	„
3	„	„ 250°	7,1399 g		
				konstant	
3	„	„ 250°	7,1399 g		
				0,0002 g	„
3	„	„ 270°	7,1397 g		
				konstant	
				0,0402 g	Gesamtabnahme

7,1799 g Substanz hatten abgenommen 0,0402 g = 0,55 % H_2O.

II. Bestimmung von Eisen im Antimonoxyd.

Die abgewogene Menge Antimonoxyd wurde in konzentrierter Salzsäure (sp. G. 1,195) gelöst, dann soviel Wasser zugegeben, daß die Säurekonzentration 2fach normal war. Das Antimon wurde in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtriert, ausgewaschen und das Filtrat in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen – der wässrige Auszug enthielt kein Eisen – dann mit 6fach normaler Salzsäure eingedampft zur Abscheidung einer kleinen Menge Kieselsäure – vermutlich aus dem Wasser und den Gefäßen stammend –, dann mit verdünnter, warmer Salzsäure aufgenommen, filtriert, ausgewaschen, in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, eine geringe Spur Antimon, welches sich noch in Lösung befand, ausgefällt und abfiltriert, endlich im Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium das Eisen als Sulfid gefällt, das Eisen wieder gelöst, mit wenig Tropfen Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniak als Ferrihydroxyd gefällt und als Eisenoxyd gewogen.

1. 5,16 g Antimonoxyd enthielten 1,2 mg Fe_2O_3 = 0,02 %
2. 5,1595 g Sb_2O_3 „ 0,7 mg Fe_2O_3 = 0,01 %

III. Bestimmung von Chlor.

Das Antimonoxyd wurde in reinster, chlorfreier Kalilauge gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit chlor-

freier verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet zur Entfernung des Antimons; sodann der überschüssige Schwefelwasserstoff weggekocht und dann mit Silbernitrat und etwas reinster Salpetersäure versetzt. Das zuerst ausgefällte Chlorsilber wurde in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure wieder gefällt.

0,48 g Sb_2O_3 enthielten 0,4 mg Il = 0,08%

Bestimmungen von Sb_2O_3 im Antimonoxyd.

Das Antimonoxyd wurde in Salzsäure gelöst, mit Jodkaliumlösung versetzt, die ganze Menge in eine Retorte gebracht und das ausgeschiedene Jod mit Wasserdampf überdestilliert. Das so aus 0,48 g Sb_2O_3 gewonnene Jod verbrauchte beim Titrieren mit $^1/_{10}$ normal Thiofulfatlösung 1—2 Tropfen $Na_2S_2O_3$.

Versuche über die hygroskopischen Eigenschaften von Sb_2O_3.

Eine abgewogene Menge wurde 24 Stunden an der Luft stehen lassen. Es war keine Gewichtszunahme zu bemerken.

B. Bei einigen Versuchen (siehe S.) ging ich auch von ganz reinem **Antimonmetall** »Kahlbaum« aus. Das Metall erwies sich bei der Prüfung auf Arsen nach der Methode von Piloty-Stock als arsenfrei; nur ganz geringe Spuren von Eisen konnten nachgewiesen werden.

II. Experimenteller Teil.

Meine Versuche über die Fällung des Antimons als Trisulfid lassen sich im großen und ganzen in zwei Hauptgruppen einteilen:

A. Versuche zur Prüfung und Vergleichung der zuletzt gemachten Angaben über die Bestimmung des Antimons als Trisulfid nach Leher (München, Dissertation 1904) und nach Vortmann-Metzl (Wien, Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Ch. 1905).

B. Versuche, welche Aufschluß geben sollen:

1. über den Zusammenhang zwischen der Säurekonzentration und den erhaltenen Resultaten,
2. über die Empfindlichkeit derjenigen Methode, welche sich nach den bereits gemachten Erfahrungen als die beste erwiesen hatte und
3. über den Einfluß der Fällungstemperatur auf die Endergebnisse.

Bei allen meinen Versuchen habe ich das Normalsystem zu Grunde gelegt, da sich bei diesem am strengsten systematisch vorgehen läßt und sich gerade durch dieses System Angaben mit der größtmöglichen Genauigkeit machen lassen.

Als Atomgewichte benützte ich bei allen Berechnungen:

für Sb 120; S 32; O 16 Cl 35,45.

Bei den meisten Versuchen (Ausnahme B,2) wandte ich soviel Sb_2O_3 an, daß die Lösung nahezu $^1/_{10}$ normal war in Bezug auf ihren Antimongehalt (0,48 g Antimonoxyd in 100 ccm Flüssigkeit).

A.

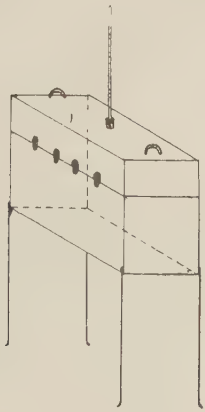
I. Antimontrisulfidbestimmung nach Leher.

Der erste Teil meiner Untersuchungen galt, wie oben erwähnt, der Prüfung der beiden neuesten Vorschriften für die Fällung und Bestimmung des Antimons als Trisulfid. Wie aus den Literaturangaben (p. 10) ersichtlich gab Leher nach den von ihm im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen folgende Vorschriften für die oben genannte Bestimmung.

Seite 18, Absatz 3: »In die Antimonlösung, welche nicht zu sauer sein darf, wird eine Stunde lang Schwefelwasserstoff in mäßig raschem Strome eingeleitet und langsam auf 70 Grad erwärmt und darnach wieder erkalten lassen. Hierauf läßt man absitzen, dekantiert auf das Siebröhrchen einer zerlegbaren Liebig'schen Ente« und gibt dann erst den Niederschlag aufs Filter, wäscht gut mit Schwefelwasserstoffwasser und heißem oder kaltem Wasser aus, saugt noch mehrere Male mit Alkohol ab und erhitzt die zusammengefugte Ente unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes zuerst eine halbe Stunde auf 100—120 Grad, hierauf eine halbe Stunde auf 240—260 Grad, läßt in der Kohlensäureatmosphäre erkalten, bringt endlich das Siebröhrchen in einen Exsikkator mit Natronkalk und wägt nach einer Stunde. Eine Kontrollwägung ist nicht mehr erforderlich.«

Eine Kontrolle dieser Angaben war umsomehr geboten, als die Anwendung so geringer Substanzmengen, wie bei Leher (0,1014—0,2781 g) die Wahrnehmung geringerer Fehler erschwert; ferner deshalb, weil man die wünschenswerte, streng systematische Durchführung vermißt. Ein sehr fühlbarer Mangel besteht auch in dem Fehlen von Angaben über die Grenzwerte für die Säurekonzentration.

Die bei Leher für seine Fällungen eingehaltene Säurekonzentration (60 ccm HCl von sp. Gew. 1,1 auf 350 ccm verdünnt) ist auf das Normalsystem umgerechnet 1,03 f. Normal. Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen wandte ich rund 1 f. normale Salzsäure an. Das Antimonoxyd wurde in der konzentrierten Salzsäure gelöst und dann mit Wasser auf das nötige Volumen verdünnt. Das sich beim Verdünnen abscheidende basische Antimonsalz ging beim Erwärmen wieder in Lösung. Bezüglich der übrigen Bedingungen hielt ich mich an die von Leher gemachten Angaben. Nur wurde insofern eine Verbesserung noch vorgenommen, als die in den Siebröhrchen enthaltene Kohlensäure vor dem Wägen durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom verdrängt wurde. Ferner wurde, was zwar für den Ausfall der Resultate von nebensächlicher Bedeutung war, den Siebröhrchen eine andere Gestalt gegeben, indem die Entenform verlassen und dafür das Ableitungsrohr für die Kohlensäure in der Achse des Röhrchens weiter geführt wurde. Diese Änderung in der Konstruktion des Röhrchens erforderte natürlich die Anwendung eines anderen Thermostaten. Dieser letztere war ein einfacher, länglicher Ofen aus Eisenblech, dessen Längswände mit Einschnitten versehen waren, um das Einlegen der Röhrchen zu ermöglichen. Die obere Wand war als Deckel zum Abnehmen gemacht und trug eine Öffnung in der Mitte für ein Thermometer. Beigegebene Zeichnung möge zur Erläuterung dienen.



1. Versuchsreihe.

Salzsäurekonzentration 1fach normal Fällungsdauer 1 Stunde. Fällungstemperatur 70°; abkühlen lassen; Trocknen bei 240—260°

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid berechnet	Antimontrisulfid gefunden	Differenz mg	Differenz %	Bemerkungen
1	0,4730 g	0,5518 g	0,5509 g	—0,9	—0,16	bei 180° trat ein weißer Beschlag am Ende des Ableitungsröhrchens auf.
2	0,4752 g	0,5544 g	0,5505 g	-3,9	0,7	
3	0,4700 g	0,5483 g	0,5459 g	—2,4	—0,43	
4	0,4764 g	0,5558 g	0,5506 g	—5,2	—0,93	
5	0,4775 g	0,5570 g	0,5535 g	—3,5	—0,62	
6	0,4742 g	0,5532 g	0,5526 g	—0,6	—0,1	
7	0,4769 g	0,5563 g	0,5547 g	—1,6	—0,28	

Das Resultat dieser Versuchsreihe läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Fällung des Antimontrisulfids nach Leher ist vollkommen quantitativ. Das Filtrieren und Auswaschen des schön orangeroten Niederschlages ist infolge seiner schleimigen Beschaffenheit selbst mit Anwendung der Saugpumpe sehr zeitraubend, wenigstens bei so großen Mengen, wie ich sie anwendete. Die im Niederschlag enthaltene Menge Schwefel ist sehr gering, sie läßt sich sehr leicht mittels heißen Alkohols entfernen. (Von der Vollständigkeit des Auswaschens überzeugte ich mich jederzeit dadurch, daß ich den Alkohol vorsichtig auf etwas Wasser in einem kleinen Reagenzglase laufen ließ — bei der kleinsten Menge gelösten Schwefels trat sofort deutliche Trübung an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein). Beim Erhitzen der Niederschläge zeigte sich stets bei 180 Grad ein leichter Beschlag im Ableitungsröhrchen, trotzdem ich mich genau an die Vorschrift von Leher hielt und zuerst das abgesaugte Trisulfid eine halbe Stunde lang bei 100 110 Grad trocknete, unter Anwendung eines langsamen Kohlensäurestromes. Die Beschläge, welche teils in verdünntem Königswasser, teils in Kalilauge gelöst wurden, enthielten stets bei der Untersuchung etwas Antimon. Diese so konstant auftretenden Beschläge mit ihrem Gehalt an Antimon gaben mir Veranlassung, an der Richtigkeit der Angabe, daß eine Kontrollwägung nicht mehr nötig sei, zu zweifeln. Ich unterzog deshalb die Angabe einer Kontrolle und zwar in der Weise, daß ich die betreffenden Niederschläge wiederholt derselben Temperatur aussetzte, unter stets gleichen Umständen.

No. 4.

Ausgangsprodukt Sb_2S_3	0,5506 g	— 0,3 mg Abnahme
1 Std. bei 240 –260°	0,5503 g	

No. 5.

Ausgangsprodukt Sb_2S_3	0,5535 g	— 0,5 mg Abnahme
1 Std. bei 240—260°	0,5530 g	

No. 6.

Sb_2S_3	0,5526 g	— 1,6 mg Abnahme
1 Std. bei 240—260°	0,5510 g	— 1,2 mg „
1 „ „ „ „	0,5498 g	— 2,1 mg „
1 „ „ „ „	0,5477 g	— 1,1 mg „
1 „ „ „ „	0,5456 g	

No. 7.

Sb_2S_3	0,5547 g	— 1,3 mg Abnahme
1 Std. bei 240—260°	0,5534 g	— 0,8 mg „
1 „ „ „ „	0,5526 g	— 1,7 mg „
1 „ „ „ „	0,5509 g	— 1,3 mg „
1 „ „ „ „	0,5596 g	

Aus den oben angeführten Versuchen geht zweifellos hervor, daß das Erhitzen auf 240—260 Grad stets mit Antimonverlusten verbunden ist. Mit der Größe des Verlustes steht die Brauchbarkeit der Resultate in engem Zusammenhang.

II. Antimontrisulfidbestimmungen nach Vortmann-Metzl.

Nach der Originalangabe (Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch. 1905 p. 526, 527) ist folgendes Verfahren einzuschlagen: »Die Lösung, welche das Antimon enthält, wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt und zwar mit 24 ccm auf je 100 ccm neutraler Lösung; hierauf wird bis zum Sieden erhitzt und dann in die siedend heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. . . . . Es ist vorteilhaft, anfangs einen rascheren Strom von Schwefelwasserstoff anzuwenden; wenn die Fällung beendet ist, kann man ihn verlangsamen. Das Antimontrisulfid fällt aus dieser heißen Lösung zunächst gelblich aus; je weiter die Fällung vorschreitet desto röter wird der Niederschlag, nach und nach wird er schwerer und dichter, nimmt krystallinische Form an, wird dunkler und schließlich ganz schwarz. Der Übergang in die krystallinische Form wird durch öfteres Schütteln wesentlich beschleunigt. . . . . Die Dauer des ganzen Prozesses, die Fällung eingerechnet, beträgt 30—35 Minuten. . . . . Man verdünnt, nun mit demselben Volumen Wasser . . . , beim Verdünnen entsteht fast immer eine gelbliche Trübung, die ihren Grund darin hat, daß eine kleine Menge Antimontrisulfid in Lösung gegangen ist. Man schaltet nun wieder ein, erhitzt wie vorher und leitet wieder Schwefelwasserstoff durch und schüttelt einige Male um. Nach zwei bis drei Minuten ist die Flüssigkeit wieder klar. Hierauf läßt man erkalten und filtriert den Niederschlag«. Vortmann-Metzl filtrierten ihre Niederschläge durch Gooch-Tiegel, ich sah aber davon ab und benützte auch hier die schon vielfach als sehr praktisch erprobten Siebröhrchen. Vortmann-Metzl waschen den Niederschlag mit Wasser, Alkohol, Schwefelwasserstoff und schließlich nochmals mit Alkohol und Äther. Nach Leher (Dissertation Seite 13 Fußnote) und nach eigenen Erfahrungen lassen sich geringe Mengen von Schwefel — um solche handelt es sich in unserem Falle — ebensogut durch heißen Alkohol ($96^0/_0$) als durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Ich wandte daher bei folgenden Versuchen stets dieses Verfahren an. Die Niederschläge wurden bei 110 Grad getrocknet.

No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid berechnet	Antimontrisulfid gefunden	Differenz mg	Differenz %	Bemerkungen
8	0,2412 g	0,2813 g	0,2813 g	0	0,00	
9	0,2404 g	0,2804 g	0,2808 g	+ 0,4	+ 0,14	
10	0,4790 g	0,5588 g	0,5590 g	+ 0,2	+ 0,03	
11	0,4771 g	0,5566 g	0,5555 g	- 1,1	- 0,19	Filtrat antimonfrei
12	0,4788 g	0,5586 g	0,5584 g	— 0,2	— 0,03	
13	0,4780 g	0,5576 g	0,5570 g	— 0,6	— 0,10	
14	0,4783 g	0,5580 g	0,5580 g	0	0,00	
15	0,4780 g	0,5576 g	0,5574 g	— 0,2	— 0,05	

Die oben angeführten Versuche stellten sich also als Bestätigung der von Vortmann-Metzl gemachten Angaben dar. Es ist jetzt nun noch meine Aufgabe, zu prüfen, ob die Verflüchtigung des im Antimontrisulfidniederschlag enthaltenen Schwefels durch Erhitzen auf 270 280 Grad, wie es Vortmann und Metzl ausgeführt haben, wirklich zu brauchbaren Resultaten führt. Diese Nachprüfung schien mir umsomehr geboten, als beim Erhitzen des roten, nach den Angaben von Leher gefällten Antimontrisulfides Verflüchtigungen von Antimon zu beobachten waren. Zu den folgenden Versuchen wurden die bei 110 Grad getrockneten Niederschläge verwendet. Das Erhitzen im Kohlensäurestrom erfolgte stufenweise, um genau feststellen zu können, wann die Verflüchtigungen von Antimon beginnen, wenn solche überhaupt stattfinden.

No. 10. Ausgangsprodukt Sb_2S_3 0,5590 g

1 Stunde	bei 150°	0,5590 g			also konstant
			0,2 mg		
1 „	„ 180°	0,5588 g			leichter Beschlag
			0,2 mg		
1 „	„ 210°	0,5586 g			Beschlag etwas mehr
			konstant		
1 „	„ 210°	0,5585 g			
			0,5 mg		
1 „	„ 250°	0,5581 g			
			0,3 mg		
1 „	„ 250°	0,5578 g			
			0,3 mg		
1 „	„ 250°	0,5575 g			

No. 11. Ausgangsprodukt Sb_2S_3 0,5555 g

1 Stunde bei 150° 0,5555 g

1 Stunde bei 180° 0,5555 g — leichter Beschlag

1 „ „ 210° 0,5549 g — 0,6 mg

1 „ „ 210° 0,5548 g — 0,1 mg — Beschlag dichter (konstant)

1 „ „ 250° 0,5547 g — 0,1 mg

1 „ „ 250° 0,5540 g — 0,7 mg

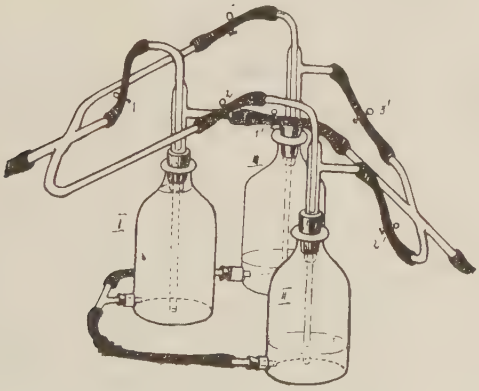
1 „ „ 250° 0,5537 mg — 0,3 mg

Aus diesen zuletzt angeführten Versuchen geht hervor, daß die schwarzen, krystallinischen Antimontrisulfidniederschläge beim Erhitzen viel geringere antimonhaltige Beschläge liefern und daher auch weniger bedeutende Gewichtsabnahme zeigen. Ferner ist daraus ersichtlich, daß die Übereinstimmung der von Vortmann-Metzl nach der letzteren Methode (Verflüchtigung von beigemengtem Schwefel durch Erhitzen) erhaltenen Resultate mit den von ihnen nach der Extraktionsmethode erhaltenen (Entfernen von Schwefel durch Schwefelkohlenstoff) wohl darin ihre Erklärung findet, daß sich die kleinen Verluste infolge des andern Verfahrens beim Trocknen bezw. Erhitzen der Niederschläge ihrer Wahrnehmung entzogen. Diese Versuche lehren uns jedenfalls, daß in Anbetracht des an und für sich geringen Schwefelgehaltes im Niederschlag die Extraktionsmethode wegen ihrer größeren Zuverlässigkeit vorzuziehen ist.

Versuche über die Entstehung der Beschläge.

Petriciolli und Max Reuter (Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 1179) führen das Auftreten von Antimonsublimationen beim Erhitzen auf einen Reduktionsvorgang zurück, wonach aus der Kohlensäure Kohlenoxyd entstehen soll. Henz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, 1; 1903) wies dann nach, daß Kohlensäure nicht zu Kohlenoxyd reduziert werden kann. Henz führt vielmehr das Auftreten von Antimonsublimationen auf einen Luftgehalt der Kohlensäure zurück. Durch Entwickeln von Kohlenoxyd aus einem vollständig luftfrei gemachten Kipp'schen Apparat und Verwen-

dung dieses Gases sollen Verluste an Antimon vollständig vermieden werden. Aus dem Grunde bemühte ich mich, die angewandte Kohlensäure nach Möglichkeit von Luft zu befreien. Ich konstruierte mir zu diesem Zwecke nach den Angaben von Professor Hofer einen Absorptionsapparat. Als Absorptionsflüssigkeit verwendete ich eine weinsäurehaltige Ferrosulfatlösung, welche alkalisch gemacht worden war. Der Apparat bestand aus drei Flaschen mit etwa 1 Liter Inhalt, die in bestimmter Weise mit einander in Verbindung standen. Beigegebene Zeichnung möge zur Erläuterung der Verhältnisse dienen. Über die Handhabung und Beschickung des Apparates möchte ich kurz Folgendes bemerken. Vor der Benützung wurde Flasche I ganz mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt, Flasche II und III erhielten nur soviel



Flüssigkeit, daß eben der Boden bedeckt war. Sämtliche Zu- und Ableitungen waren durch Quetschhahnen verschlossen. Sollte nun das Einleiten von Kohlenoxyd erfolgen, so wurde Hahn 1 und 2' geöffnet. Das Kohlenoxyd passierte die Flüssigkeit in I und drückte dieselbe gleichzeitig nach II. War Flasche II mit Flüssigkeit gefüllt, so wurde Hahn 1 und 2' geschlossen, Hahn 2 und 3' dagegen geöffnet und ebenso verfahren wie oben. Während sich nun das Kohlendioxyd in Flasche II sammelte, wurde Flasche I des öfteren geschüttelt mit der zurückgebliebenen Flüssigkeit, um allen noch vorhandenen Sauerstoff zu absorbieren. Inzwischen hatte sich Flasche III mit der Flüssigkeit gefüllt, Hahn 2 und 3' wurden geschlossen, dagegen 3 und 1' geöffnet; das nunmehr aus I austretende Gas konnte als vollständig luftfrei angesehen und zum Erhitzen des Niederschlages verwendet werden. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde längere Zeit Kohlendioxyd

durch die Röhrchen geleitet, ohne dieselben zu erhitzen. Erst nachdem alle Luft aus dem Zuleitungsrohr und Röhrchen verdrängt war, wurde mit dem Erhitzen begonnen.

No. 12.

Ausgangsprodukt Sb_2S_3 0,5584 g		
	— 1,1 mg	Beschlag
1 Stunde bei 250° 0,5573 g		
	— 0,3 mg	
1 „ „ 250° 0,5570 g		

No. 13.

Ausgangsprodukt Sb_2S_3 0,5570 g		
	— 0,9 mg	Beschlag
1 Stunde bei 250° 0,5561 g		
	— 0,3 mg	
1 „ „ 250° 0,5558 g		

Trotz der Anwendung dieses Sauerstoffabsorptionsapparates wurden genau dieselben Verflüchtigungen von Antimon wieder wahrgenommen, so daß es als ausgeschlossen betrachtet werden kann, daß ein Sauerstoffgehalt der verwendeten Kohlensäure die Ursache von den Beschlägen ist. Nur nebenbei will ich noch erwähnen, daß ich die zu den Erhitzungsversuchen verwendete Kohlensäure sowohl aus einem Kipp'schen Apparat als auch aus Bikarbonat entwickelte und durch Überleiten derselben über glühende Kupferstopfen den möglicherweise noch vorhandenen Sauerstoffgehalt wegzunehmen versuchte. Der Erfolg war in allen Fällen derselbe, d. h. es traten konstant bei 180° die antimonhaltigen Beschläge auf.

Es lag nun nahe, als indifferentes Gas ein anderes als Kohlensäure zum Erhitzen der Antimontrisulfidniederschläge zu benützen. Für mich kam zunächst Wasserstoff in Betracht. Derselbe war dargestellt aus möchlichst reinem Zinn mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Das Gas wurde durch Natronlauge, Kaliumpermanganat, Schwefelsäure, durch Überleiten über glühende Kupferstopfen und durch konzentrierte Schwefelsäure gereinigt und gut getrocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate unterschieden sich kaum von den bisher erhaltenen. Die Beschläge traten mit der gleichen Regelmäßigkeit wieder auf und zeigten bei der qualitativen Untersuchung ebenso einen Antimongehalt.

No. 16.

Ausgangsprodukt	0,5597 g			
			Sb_2S_3	
			— 0,7 mg	Beschlag bei 180°
1 Stunde bei 250°	0,5590 g			
			— 0,1 mg	
½ „ „ 250°	0,5589 g			

No. 17.

Ausgangsprodukt	0,5597 g			
			Sb_2S_3	
			— 0,5 mg	Beschlag bei 180°
1 Stunde bei 250°	0,5592 g			
			— 0,2 mg	
½ „ „ 250°	0,5590 g			

Betrachtet man nun die Leher'sche und Vortmann-Metzl'sche Bestimmungsmethode des Antimons als Antimontrisulfid nebeneinander, so fällt ein Vergleich derselben ohne weiteres zu Gunsten der letzteren aus, wenigstens soweit als es sich um die Extraktionsmethode zur Beseitigung des beigemengten Schwefels handelt. Die Entfernung eines wirklich vorhandenen oder vermeintlichen Schwefelgehaltes durch Erhitzen der Niederschläge auf 250 –270° in einem indifferenten Gase ist nach den oben angeführten Versuchen stets mit Antimonverlusten verbunden, und wenn auch ursprünglich zu hohe Resultate auf diesem Wege heruntergedrückt werden können, so ist immerhin noch dagegen einzuwenden, daß Gewichtskonstanz, wenn überhaupt, erst nach mehrmaligem Erhitzen erzielt werden kann, wobei zuzugeben ist, daß auch in dieser Beziehung das nach Vortmann-Metzl hergestellte Trisulfid sich besser verhält. Das auf nassem Wege gewonnene schwarze Sulfid erleidet nämlich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen geringere Verluste als das rote, nach Leher erhaltene.

Wenn wir die Vorzüge des Vortmann-Metzel'schen Verfahrens gegenüber dem Leher'schen zusammenfassen, so bestehen dieselben im Wesentlichen aus folgendem:

1. Der schwarze, krystallinische Niederschlag ist sehr leicht filtrierbar, wenig voluminös und daher sehr rasch zu trocknen.
2. Seine Beschaffenheit ermöglicht es, davon abzusehen, auf höhere Temperaturen zu erhitzen, behufs Entfernung eines Schwefelgehaltes.

3. Auf Grund dieser Eigenschaften des Niederschlages läßt sich eine Antimonbestimmung unter bedeutender Zeitersparnis durchführen.

B.

Nach den vergleichenden Versuchen über die Leher'sche und Vortmann-Metzl'sche Methode war es vor allem meine Aufgabe, festzustellen, innerhalb welcher Grenzen man die Arbeitsbedingungen abändern darf, oder vielmehr festzustellen, inwieweit die Resultate von der Änderung der Arbeitsbedingungen abhängig sind, denn nur in diesem Falle beherrschen wir eine solche Methode vollständig. Als wesentlichste der Abänderung zugängliche Bedingungen kommen hier in Betracht:

1. die Konzentration in Bezug auf Salzsäure,
2. die Fällungstemperatur,
3. die Konzentration in Bezug auf den Antimongehalt.

Diese drei Punkte sollen nun der Reihe nach behandelt werden.

I. Fällung des Antimontrisulfids unter Änderung der Salzsäure-Konzentration.

Zunächst wurden einige qualitative Versuche zur Orientierung ausgeführt. Die Säurekonzentration wurde von 1—4fach normal geändert. Arbeitsweise: ca. 0,48 g Antimonoxyd wurde in soviel konzentrierter Salzsäure gelöst als nötig war, um beim Verdünnen mit Wasser 100 ccm der gewünschten n-fach normalen Salzsäure zu erhalten. Die Antimonlösung wurde in einen Rundkolben gegeben, ein Rückflußkühler aufgesetzt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Durch die Anwendung des Rückflußkühlers sollte eine Änderung der Säurekonzentration möglichst hintangehalten werden.

A. Die Fällung wurde bei Siedetemperatur vorgenommen und dann sofort filtriert. Es ergab sich dabei folgendes Resultat:

1. Bei einfach normaler Salzsäure fiel rotes Sulfid aus, das sich auch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht in die schwarze Modifikation verwandelte. Die Fällung war vollständig, das Filtrat antimonfrei.
2. Bei zweifach normaler Salzsäure fiel zuerst rotes Trisulfid, dieses verwandelte sich aber nach und nach in das schwarze, krystallinische. Im Filtrat war noch eine geringe Menge Antimon enthalten. Das Filtrat trübte sich beim Abkühlen.
3. Bei dreifach normaler Salzsäure verhielt sich der Niederschlag ähnlich wie bei 2, nur trat die Umwandlung rascher ein. Das Filtrat enthielt etwas Antimon.
4. Bei vierfach normaler Salzsäure trat keine Fällung mehr ein.

B. Die Fällung wurde wieder bei Siedetemperatur vorgenommen; vor dem Filtrieren aber wurde die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.

1. Bei ein- und vierfach normaler Salzsäure fiel rotes Antimontrisulfid aus. Die Fällung war beide Male vollständig.
2. Bei zwei- und dreifach normaler Salzsäure trat Fällung von schwarzem Trisulfid ein; auch hier war die Fällung eine vollständige.

Aus diesen Versuchen folgt nun, daß

1. zur Fällung von schwarzem, krystallinischem Trisulfid mindestens eine zweifach normale Salzsäure erforderlich ist, ferner daß
2. es nötig ist, bis zur Zimmertemperatur abkühlen zu lassen, um eine vollständige Fällung zu erzielen; endlich, daß
3. bei vierfach normaler Salzsäure bei Siedetemperatur keine Fällung mehr eintritt, daß also die Säurekonzentration nur zwischen zwei- und dreifach normal variiert werden kann, wenn man schwarzes, krystallinisches Trisulfid bei Siedetemperatur fällen will.

Nachdem ich mich durch diese Vorversuche im großen ganzen über das Verhalten von Antimonlösungen gegenüber Schwefelwasserstoff bei verschiedener Salzsäurekonzentration unterrichtet hatte ging ich nun zu quantitativen Versuchen über unter streng systematischer Änderung der Konzentration von ein bis siebenfach normal.

Arbeitsweise: das Antimonoxyd (ca. 0,48 g) wurde in soviel konzentrierter Salzsäure gelöst, als für den gewünschten Konzentrationsgrad berechnet war. Die Lösung wurde dann mit Wasser auf 100 ccm Flüssigkeit gebracht, zum Sieden erhitzt (101°), dann $^1/_2$ Stunde lang Schwefelwasserstoff in raschem Tempo eingeleitet. Das verdampfende Wasser wurde durch häufiges Zugeben von kochendem Wasser wieder ersetzt (das Nachfüllen erfolgte alle 3–5 Minuten). Von vierfach normaler Säurekonzentration an fiel in der Siedehitze nichts mehr aus. Es wurde dann ganz allmählich abkühlen lassen und die Fällungstemperatur etwa 5° tiefer gewählt als die erste Abscheidung von Sulfid begann. Nach der $^1/_2$ Stunde beanspruchenden Fällung wurde stets unter Einleiten von Schwefelwasserstoff (langsamer Strom) bis auf Zimmertemperatur abkühlen lassen, dann wurde filtriert. Als Waschflüssigkeit benützte ich reines kaltes Wasser. Das Auswaschen wurde immer bis zum Verschwinden der Chloraktion fortgesetzt, hierauf entfernte ich mit heißem, ganz reinem ca. 96% Alkohol den etwa vorhandenen Schwefel. Die auf Seite 9 beschriebene Schwefelprobe wurde auch hier jederzeit gemacht. Der Niederschlag wurde hierauf im Thermostaten bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Konstant blieb bei den nachfolgenden Versuchen:

1. die Antimonkonzentration ca. $^1/_{10}$ normal,
2. die Anfangstemperatur beim Fällen = 100°,
3. die Fällungsdauer = $^1/_2$ Stunde und das Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur unter Einleiten von Schwefelwasserstoff,
4. das Volumen = 100 ccm.

(Tabelle: I. Versuchsreihe a, siehe Seite 29.)

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor:

1. daß es, wie schon Seite 27 erwähnt, nicht gelingt, bei einfach normaler Säurekonzentration und Siedetemperatur schwarzes, krystallinisches Antimontrisulfid zu erhalten und daß das auf diese Weise erhaltene rote Sulfid durchwegs um ca. 2 mg zu hohe Resultate liefert;

2. daß von zwei- bis dreifach normaler schwarzes, krystallinisches Sulfid gefällt wird und daß die Resultate unter diesen Bedingungen nahezu normal sind;

3. daß bei vierfach normaler und der Fällungstemperatur 90° noch schwarzes Sulfid gefällt wird, bei fünf- und sechsfach normaler und Herabsetzen der Fällungstemperatur auf 65° bezw.

I. Versuchsreihe.

a.

Salzsäure-konzentration	No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid berechnet	Antimontrisulfid gefunden	Differenz in mg	Differenz in %	Farbe des Niederschlags	Bemerkungen: Filtrat	Bemerkungen: Beobachtung beim Abkühlen
1f. normal	18	0,4804 g	0,5604 g	0,5624 g	+ 2,0	+ 0,35	rot	antimonfrei	
„	19	0,4804 g	0,5604 g	0,5627 g	+ 2,3	+ 0,41	„	„	
„	20	0,4800 g	0,5600 g	0,5621 g	+ 2,1	+ 0,37	„	„	
2f. normal	21	0,4800 g	0,5600 g	0,5594 g	— 0,6	— 0,10	schwarz	antimonfrei	
„	22	0,4802 g	0,5602 g	0,5605 g	+ 0,3	+ 0,05	„	„	
„	23	0,4800 g	0,5600 g	0,5601 g	+ 0,1	+ 0,01	„	„	
„	24	0,4802 g	0,5602 g	0,5603 g	+ 0,1	+ 0,01	„	„	
„	25	0,4808 g	0,5609 g	0,5606 g	— 0,3	— 0,05	„	„	
„	26	0,4802 g	0,5602 g	0,5601 g	— 0,1	— 0,01	„	„	
„	27	0,4799 g	0,5599 g	0,5596 g	— 0,3	— 0,05	„	„	
„	28	0,4798 g	0,5598 g	0,5593 g	— 0,5	— 0,09	„	„	
3f. normal	29	0,4802 g	0,5602 g	0,5603 g	+ 0,1	+ 0,01	„	„	
„	30	0,4802 g	0,5602 g	0,5605 g	+ 0,3	+ 0,05	„	„	
4f. normal	31	0,4800 g	0,5600 g	0,5610 g	+ 1,0	+ 0,17	„	„	beginnt erst bei 92° auszufallen
„	32	0,4803 g	0,5603 g	0,5618 g	+ 1,8	+ 0,32	„	„	
5f. normal	33	0,4801 g	0,5601 g	0,5625 g*)	+ 2,4	+ 0,42	„	antimonhaltig	fällt erst bei ca. 68°
6f. normal	34	0,4800 g	0,5600 g	0,5634 g*)	+ 3,4	+ 0,6	purpurrot		fällt erst bei 45°
7f. normal	35	0,4805 g	0,5605 g	—	—		—	„	fällt erst b. Abkühl. unt. Zimmertemperatur (bei ca. 15 Grad)

*) Gewicht einschließlich des nachgefällten Sulfids.

40° dagegen nur noch teilweise schwarzes Sulfid gebildet wird, ferner daß beim Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur noch größere Mengen rotes Antimontrisulfid ausfallen. Dadurch wird die rein grau-schwarze Fällung des Niederschlags mehr purpurrot, die Resultate werden offenbar infolge des mitgefällten roten Trisulfides höher. Bei vierfach normaler ist die Fällung, soferne man bis zum Abkühlen Schwefelwasserstoffgas einleitet, noch quantitativ; bei fünf- und sechsfach normaler erhält man, wie aus der Tabelle hervorgeht, kleine Nachfällungen;

4. daß man bei siebenfach normaler Salzsäure weder bei höherer noch bei Zimmertemperatur einen Niederschlag erhält. Die Fällung tritt erst unterhalb 16° auf.

1. Versuchsreihe
b.

Die auffallende Tatsache, daß die geringe Konzentrationsänderung zwischen den Versuchen No. 18 20 (einfach normal) und No. 21—28 (zweifach normal) so wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit, Farbe und das Gewicht des Niederschlages ausübt, ließ es geboten erscheinen, für dieses Konzentrationsintervall noch Zwischenwerte zu ermitteln. Als solch ein Zwischenwert kam zunächst eineinhalbfach normale Salzsäurekonzentration in Betracht und als das Ergebnis dieser Versuche sich demjenigen mit einfach normaler Säurekonzentration analog verhielt, führte ich noch weitere Versuche bei eindreiviertelfach normaler Konzentration aus.

Die Arbeitsweise war genau dieselbe, wie ich sie bei Versuchsreihe 1a angegeben habe; nur wurde bei diesen Versuchen besonders sorgfältig darauf geachtet, daß die Säurekonzentration genau der jeweils benützten Normalität entsprach und daß das während der Fällung verdampfende Wasser immer wieder ergänzt wurde, da ja bei kleinen Konzentrationsdifferenzen eine geringe Änderung von ziemlicher Bedeutung sein konnte.

Konstant lieb wieder:

die Antimonkonzentration ca. $^1/_{10}$ normal,

die Fällungstemperatur ca. 100°,

die Fällungsdauer $^1/_2$ Stunde und das Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur unter Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Das Volumen = 100 ccm.

Das Trocknen bei 100—110°.

Salzsäure-konzentration	No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid		Differenz		Farbe des Niederschlags	Bemerkungen	
			berechnet	gefunden	in mg	in %		Filtrat	Niederschlag
1fach norm.	18	0,4804 g	0,5604 g	0,5624 g	+ 2,0	+ 0,35	rot	antimonfrei	voluminös
„	19	0,4804 g	0,5604 g	0,5627 g					
$1^1/_2$f. norm.	36	0,4798 g	0,5598 g	0,5606 g	+ 0,8	+ 0,15	gelbrot	„	„
„	37	0,4802 g	0,5602 g	0,5618 g	+ 1,6	+ 0,28	„	„	„
„	38	0,4800 g	0,56 g	0,5618 g	+ 1,8	+ 0,32	„	„	„
„	39	0,4804 g	0,5604 g	0,5625 g	+ 2,1	+ 0,37	„	„	„
„	40	0,4802 g	0,5602 g	0,5625 g	+ 2,3	+ 0,41	„	„	„
„	41	0,4801 g	0,5601 g	0,5621 g	+ 2,0	+ 0,35	„	„	„
$1^3/_4$f. norm.	42	0,4799 g	0,5599 g	0,56 g	+ 0,1	+ 0,01	erdbraun	antimonfrei	kompakt
„	43	0,4798 g	0,5598 g	0,5601 g	+ 0,3	+ 0,03	„	„	„
„	44	0,4803 g	0,5603 g	0,5601 g	— 0,2	— 0,03	„	„	„
„	45	0,4804 g	0,5604 g	0,5597 g	— 0,7	— 0,12	„	„	„
„	46	0,4796 g	0,5595 g	0,5588 g	— 0,7	— 0,12	„	„	„
„	47	0,4793 g	0,5593 g	0,5587 g	— 0,6	— 0,1	„	„	„
„	48	0,4799 g	0,5599 g	0,5599 g	0,0	0,00	„	„	„
2fach norm.		0,4803 g*)	0,5603 g	0,5602 g	— 0,1	— 0,01	schwarz	„	„

*) Mittelwert aus den Versuchen 21—28.

Alle diese oben angeführten Versuche zeigen, daß bereits eine Gehaltsdifferenz von 0,9 g Salzsäuregas pro 100 ccm = $^1/_4$ normale Konzentration hinreicht, um die in Konsistenz, Farbe und Gewicht so verschiedenen Modifikationen zu liefern. Die Kenntnis dieser Tatsache ist von besonderer Bedeutung für die Fälle, in denen Antimon aus irgend welchen Gründen aus schwach saurer Lösung in der Hitze gefällt werden muß.

Da bei zweifach normaler Säure sich die Umwandlung in schwarzes Sulfid gerade noch vollzieht, so eignet sich wohl für praktische Fälle eine zweieinhalbfach normale Säure besser. Aus diesem Grunde wurden folgende Bestimmungen gemacht. Die Resultate sind die gleichen wie bei zweifach normaler Säure.

Säurekonzentration	No.	Sb_2O_3	Sb_2S_3		Differenz	
		angew.	berechnet	gefunden	in mg	in %
$2^1/_2$ f. n.	49	0,4783 g	0,5580 g	0,5580 g	0,0	0,0
„	50	0,4780 g	0,5576 g	0,5574 g	—0,2	—0,03

II. Fällung des Trisulfids unter Änderung der Temperatur.

Bei der Auswahl der Säurekonzentration für die folgenden Versuche war für mich der Umstand maßgebend, daß die Fällung aus zweifach normaler salzsaurer Lösung bei Siedetemperatur am vollständigsten war, bezw. daß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur die geringste Nachfällung, die ja leicht Ursache eines zu hohen Resultats sein konnte, auftrat.

Arbeitsweise: Das Antimonoxyd (ca. 0,48 g) wurde in der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Wasser auf 110 ccm aufgefüllt, auf die betreffende Temperatur erhitzt, Schwefelwasserstoff in raschem Tempo eingeleitet ($^1/_2$ Stunde lang) dann abkühlen lassen unter Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit heißem Alkohol behandelt und schließlich der Niederschlag bei 100—110° getrocknet.

Konstant blieb also:

Antimonkonzentration ca. $^1/_{10}$ normal,
Salzsäurekonzentration zweifach normal,
Fällungsdauer $^1/_2$ Stunde,
Volumen = 110 ccm,
Trocknen bei 100—110°.

Temperatur	No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid berechnet	Antimontrisulfid gefunden	Differenz in mg	Differenz in %	Farbe des Niederschlags	Bemerkungen
100°	22	0,4802 g	0,5602 g	0,5605 g	+ 0,3	+ 0,05	schwarz	Niederschl. schw. krystallin.
100°	23	0,4800 g	0,5600 g	0,5601 g	+ 0,1	+ 0,01	„	„ „ „
90°	51	0,4801 g	0,5601 g	0,5620 g	+ 1,9	0,33	rot	Niederschl. volum. amorph.
90°	52	0,4801 g	0,5601 g	0,5621 g	+ 2,0	+ 0,35	„	„ „ „
70°	53	0,4798 g	0,5598 g	0,5617 g	+ 1,9	+ 0,33	„	„ „ „
70°	54	0,4795 g	0,5594 g	0,5621 g	+ 2,7	+ 0,48	„	„ „ „
20°	55	0,4802 g	0,5602 g	0,5652 g	+ 5,0	+ 0,89	rot-orange	„ „ „
20°	56	0,4803 g	0,5603 g	0,5653 g	+ 5,0	+ 0,89	„	„ „ „

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß unter sonst gleichen Umständen die Grenztemperatur für die Fällung des schwarzen, krystallinischen und des roten, amorphen Antimontrisulfids aus zweifach normal salzsaurer Lösung zwischen 90 und 100° liegt. Die schon bei den vorhergehenden Versuchsreihen ermittelten Beziehungen zwischen der Färbung des Niederschlages und den Gewichten bestätigten sich auch in dieser Versuchsreihe.

III. Fällung des Antimontrisulfids unter Änderung der Antimonkonzentration.

Bei allen bisher angeführten Versuchen war die Antimonkonzentration immer annähernd dieselbe gewesen (ca. 0,48 g — $^1/_{10}$ normal). Im folgenden sollte nun unter Beibehaltung gleicher Salzsäurekonzentration (zweifach normal) und gleicher Anfangs-Temperatur (Siedetemperatur) ermittelt werden, welche Mengen Antimon sich nach der von mir etwas modifizierten Vortmann-Metzl'schen Methode noch quantitativ bestimmen ließen, bezw. bei welchen Mengen von Antimon kein schwarzes, krystallinisches Trisulfid mehr erhalten werden könne, da ja das Trisulfid in kochend heißer 2fach normaler Salzsäure etwas löslich ist (siehe Seite 27 A2).

Arbeitsweise: Die abgewogene Antimonoxydmenge (ca 0,48 g bezw. $\frac{0,48}{10}$ g; $\frac{0,48}{100}$ g; $\frac{0,48}{1000}$ g) wurde in der berechneten Menge Salzsäure (konzentriert) gelöst; die Flüssigkeit mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Das verdampfende Wasser wurde durch Nachfüllen immer wieder ergänzt. Nach $^1/_2$stündigem Einleiten wurde erkalten lassen, durch ein gewogenes Siebröhrchen filtriert, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und dann noch mit heißem Alkohol abgesaugt bis die Schwefelprobe negativ ausfiel. Die Niederschläge wurden im Thermostaten bei 100—110° getrocknet.

Antimonkonzentration	No.	Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid berechnet	Antimontrisulfid gefunden	Differenz in mg	Differenz in %	Niederschlag	Bemerkungen
$^1/_{10}$ norm.	57	0,4795 g	0,5594 g	0,5590 g	— 0,4	0,07	schwarz	
$^1/_{10}$ norm.	58	0,4800 g	0,5600 g	0,5597 g	0,3	— 0,05	„	
$^1/_{100}$ norm.	59	0,0480 g	0,0560 g	0,0558 g	0,2	— 0,30	„	
$^1/_{100}$ norm.	60	0,0477 g	0,0556 g	0,0556 g	0,0	0,0	„	
$^1/_{1000}$ norm.	61	0,0050 g	0,0058 g	0,0057 g	— 0,1	— 1,72	„	
$^1/_{1000}$ norm.	62	0,0050 g	0,0058 g	0,0058 g	0,0	0,0	„	
$^1/_{10000}$ norm.	63	0,0005 g	0,0005 g	0,0005 g	0,0	0,0	rot	fällt bei Siedehitze nicht mehr aus, sondern erst beim Abkühlen.

Diese Versuche zeigen uns, daß die Empfindlichkeit der Fällung des Antimons aus 2fach normal salzsaurer Lösung auch bei Siedetemperatur einen ziemlich hohen Grad noch erreicht. Aus $\frac{\text{Normal}}{1000}$ fällt das Antimontrisulfid noch als schwarzer Niederschlag aus. Eine $\frac{\text{Normal}}{10000}$ Lösung (0,5 mg Sb_2O_3 in 100 ccm) wird jedoch bei Siedetemperatur nicht mehr gefällt, dagegen gelingt es noch leicht vollständige Ausscheidung des geringen Antimongehaltes zu erzielen, soferne man die Flüssigkeit abkühlen läßt, u. zw. beginnt die Fällung bei 90° und ist bei Zimmertemperatur vollständig. Der Niederschlag ist in diesem Falle rot gefärbt, wie es nach dem Ergebnis der Tabelle II Seite 33 vorauszusagen war.

Reduktionsversuche:

Da das Antimon in der Analyse häufig in der fünfwertigen Form vorliegt und als solches der Bestimmung als Trisulfid natürlich nicht zugänglich ist, so versuchte ich es noch, die fünfwertige Form durch Reduktionsmittel in die dreiwertige überzuführen. Als Reduktionsmittel verwendete ich phosphorige Säure, Ferrochlorid und Schwefelwasserstoff. An Stelle von Antimonoxyd benützte ich hier teilweise Antimonmetall von Kahlbaum in Berlin.

1. Reduktion mit phosphoriger Säure.

Zunächst wurde das elementare Antimon (ca. 0,4 g) mit ganz reiner, konzentrierter Salpetersäure oxydiert, die überschüssige Salpetersäure vollständig verjagt durch Eindampfen auf dem Wasserbad, dann wurde mit der für 2fach normale Salzsäure berechneten Menge konzentrierter Salzsäure aufgenommen, dann das Reduktionsmittel zugesetzt und die Lösung noch mit soviel Wasser versetzt, daß sich eine 2fach normal salzsaure Lösung ergab. Die verwendete Lösung von phosphoriger Säure war 2fach normal und war hergestellt durch Auflösen der entsprechenden Menge reiner, krystallisierter phosphoriger Säure von Kahlbaum in Berlin. (Bei der qualitativen Untersuchung der phosphorigen Säure ließ sich keine Verunreinigung durch Elemente aus der Schwefelwasserstoffgruppe nachweisen.) — Um eine vollständige Reduktion zu erzielen, wurde die Lösung ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde sie, wie früher angegeben, zum Sieden erhitzt und ein rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, dabei trat zunächst Schwefelabscheidung ein, das Antimon fiel erst nach einiger Zeit aus. Die Umwandlung des

anfangs gefällten roten Trisulfids in das schwarze vollzog sich ebenso wie bei den früheren Versuchen. Der Schwefelwasserstoff wurde nach beendeter Fällung wieder bis zum Erkalten eingeleitet, der Niederschlag filtriert, mit reinem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, der Schwefel durch heißen Alkohol entfernt und endlich das Sulfid bei 100 110° getrocknet.

Antimon angew.	Antimontrisulfid berechnet	gefunden	Differenz	
0,4005 g	0,5607 g	0,5633 g	+ 2,6 mg	+ 0,46%

Zur Kontrolle dieses Versuches wurde als Ausgangssubstanz Antimonoxyd verwendet. Dasselbe wurde mit reinster Salpetersäure oxydiert bis keine roten Dämpfe mehr auftraten, dann wurde die Salpetersäure völlig abgedampft, mit der berechneten Menge Salzsäure aufgenommen und genau wie oben verfahren.

Antimonoxyd angewandt	Antimontrisulfid berechnet	gefunden	Differenz	
0,48 g Sb_2O_3	0,5600 g	0,5624 g	+ 2,4 mg	+ 0,42 %
0,4801 g	0,5600 g	0,5616 g	+ 1,6 mg	+ 0,28 %

Da die Resultate bei Reduktion mit phosphoriger Säure alle zu hoch ausgefallen waren, versuchte ich nunmehr das fünfwertige Antimon mit Ferrochlorid zu reduzieren.

2. Reduktion mit Ferrochlorid.

Ganz reiner Blumendraht wurde in 20% Salzsäure unter Durchleiten von Kohlendioxydgas gelöst und die saure Lösung mit reinster Natronlauge (dargestellt aus metallischem Natrium und Wasser) neutralisiert, sodaß eben kein Niederschlag von Ferrohydroxyd blieb. Ausgangsmaterial war Antimon. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei den Reduktionsversuchen mit phosphoriger Säure, an Stelle der letzteren wurde nur die Ferrochloridlösung benutzt.

Antimon angewandt	Antimontrisulfid berechnet	gefunden	Differenz	
0,4002 g	0,5602 g	0,5638 g	+ 3,6 mg	+ 0,63%
0,3997 g	0,5595 g	0,5631 g	+ 3,6 mg	+ 0,64%

3. Reduktion mit Schwefelwasserstoff.

Die folgenden Versuche sollen zeigen, wieweit Schwefelwasserstoff für sich allein das fünfwertige Antimon zu reduzieren vermag. Das Antimon wurde wieder durch Salpetersäure in Antimonsäure übergeführt, die überschüssige Salpetersäure voll-

ständig abgedampft, die Antimonsäure mit der für 100 ccm 2fach normale Salzsäure berechneten Menge konzentrierter Säure aufgenommen, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, die Lösung zum Sieden erhitzt, ein rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet — anfangs trat eine starke Schwefelabscheidung ein, dann fiel das Antimonsulfid wie bei den vorhergehenden Reduktionversuchen 1 und 2 — und der Niederschlag behandelt wie oben.

Antimon	Antimontrisulfid		Differenz	
angewandt	berechnet	gefunden		
0,3999 g	0,5598 g	0,5626 g	+ 2,8 mg	+ 0,5%
0,4002 g	0,5602 g	0,5626 g	+ 2,4 mg	+ 0,42%
0,4004 g	0,5605 g	0,5640 g	+ 3,5 mg	+ 0,62%

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich ist, gelingt es nicht, durch Einwirkung der gewählten Reduktionsmittel fünfwertiges Antimon vollständig in dreiwertiges überzuführen. Augenscheinlich rühren diese zu hohen Gewichte von beigemengtem Pentasulfid her.

Über den Chlorgehalt der Sulfidniederschläge.

Während von verschiedenen Seiten in der Literatur darauf hingewiesen wurde, daß die Sulfidniederschläge, sofern vollkommen ausgewaschen wurde, chlorfrei erhalten werden können, stellte ich einige qualitative Versuche darüber an, um mich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen. Dabei machte ich aber die Beobachtung, daß auch sorgfältigst bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschene Niederschläge noch einen teilweise recht beträchtlichen Chlorgehalt aufwiesen. Über die Größe derselben gaben folgende Analysen, die mit Sulfidmaterial verschiedener Darstellungsweise angestellt wurden, Aufschluß.

Die Probe auf Chlor wurde folgendermaßen angestellt: Das Antimontrisulfid wurde nach dem Auswaschen in reinster Kalilauge von »Kahlbaum« gelöst — die Kalilauge hatte sich bei der Untersuchung als chlorfrei erwiesen —, dann mit einem geringen Überschuß reiner, chlorfreier Schwefelsäure zum Teil wieder ausgefällt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig abgeschieden, filtriert, ausgewaschen, aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt, die Flüssigkeit mit etwas ganz reiner Salpetersäure versetzt und durch Silbernitrat das Chlorsilber gefällt. Das filtrierte und gut ausgewaschene Chlorsilber wurde in Ammoniak gelöst*) und dann mit Salpetersäure gefällt.

*) Es erschien das nötig, da das zuerst gefällte Chlorsilber unrein gefärbt war.

I. Prüfung von schwarzem aus 2fach normaler salzsaurer Lösung gefälltem Trisulfid.

No.	Antimontrisulfid		Differenz	Chlorsilber	Chlor	
	angewandt	berechnet	mg	mg	in mg	in %
1	0,5603 g	0,5601 g	+ 0,2	8,8	2,18	0,36
2	0,5592 g	0,5593 g	— 0,1	9,9	2,44	0,42
3	0,5601 g	0,5598 g	+ 0,3	6,2	1,53	0,26
4	0,5588 g	0,5590 g	— 0,2	6,4	1,6	0,28

II. Prüfung von rotem, aus 1fach normaler salzsaurer Lösung gefälltem Sulfid.

No.	Antimontrisulfid		Differenz	Chlorsilber	Chlor	
	angewandt	berechnet	mg	mg	in mg	in %
5	0,5624 g	0,5604 g	+ 2,0	24,1	5,9	1,05
6	0,5627 g	0,5604 g	+ 2,3	24,5	6,0	1,07

Aus diesen oben mitgeteilten Versuchen ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die roten Antimontrisulfidniederschläge, die ohnehin gegenüber den theoretisch berechneten Werten zu hohe Resultate ergaben, auch einen höheren Chlorgehalt aufwiesen und zwar bei den angewandten Substanzmengen um ca. 3 - 4 mg.

Diese Feststellung bewog mich, den wiederholt erwähnten Beschlägen (S. 22) von neuem meine Aufmerksamkeit zuzuwenden. Die Untersuchung einer Reihe derartiger Sublimate zeigte, daß dieselben tatsächlich aus einer chlorhaltigen Antimonverbindung bestehen. Wie vorauszusehen war, lieferten rote Antimontrisulfidniederschläge größere Beschläge. Bei Anwendung von ca. 2 g derselben zeigt der im Ableitungsröhrchen angesammelte Teil des Sublimates ganz das Aussehen von Antimonbutter und lieferte nach dem Auflösen in reinster Kalilauge und dem Ansäuren mit reinster Salpetersäure bei Zusatz von Silbernitrat eine sehr beträchtliche Menge Chlorsilber. Damit ist also der Beweis er-

bracht, daß die von allen Autoren auf oxydierende Einflüsse zurückgeführten Beschläge lediglich Sublimate von Antimontrichlorid sind, das dem Antimontrisulfid beigemengt ist und augenscheinlich auf dem gewöhnlichen Wege aus demselben nicht zu entfernen ist.

Ausführung der Fällung des Antimontrisulfids auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Erfahrungen.

Die Lösung, welche das Antimon nur in der dreiwertigen Form enthalten darf, frei von oxydierenden Substanzen ist und bezüglich des Antimongehaltes von beliebiger Konzentration*), bezüglich der freien Salzsäure 2—3fach normal sein kann, wird zum Sieden erhitzt**); dann wird unter stetem Erhitzen auf Siedetemperatur $^1/_2$ Stunde lang ein rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet und die Flüssigkeit häufig umgeschüttelt. Das anfänglich rot ausfallende Trisulfid verwandelt sich dann allmählich in das schwarze, krystallinische. Will man mit 2fach normaler Salzsäure arbeiten, so müssen die oben angegebenen Bedingungen sehr genau eingehalten werden, wenn sich die Umwandlung des roten Sulfids in das schwarze innerhalb einer halben Stunde vollziehen soll. Während der Fällungsdauer ist es zu empfehlen, des öfteren das verdampfende Wasser durch Zufügen von kochend heißem Wasser zu ersetzen, um eine allzustarke Änderung der Säurekonzentration zu vermeiden***). Unbedingt notwendig ist es, daß bei Beendigung der Fällung das Volumen genau auf das

*) Nach Versuch No. 63 p. 35 wird bei $\frac{1}{10000}$ n. Antimonkonzentration nur rotes Trisulfid gefällt. Die Fällung ist aber gleichfalls vollständig.

**) Das Erhitzen erfolgt am besten auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage, weniger gut auf einer Asbestplatte, da die Erreichung und Erhaltung der Siedetemperatur dadurch behindert wird.

***) Da nach meinen Versuchen (No. 51—56) das rote Antimonsulfid durchwegs höhere Werte liefert, bei dem Verfahren nach Vortmann und Metzl durch das stärkere Verdünnen am Schluß der Operation, das Ausfällen größerer Mengen roten Trisulfids aber unvermeidlich ist, bezw. die Umwandlung desselben nicht mehr kontrolliert werden kann, ist es vorzuziehen, die Konzentration während der Fällung möglichst konstant zu erhalten.

ursprüngliche aufgefüllt ist. Hat man die Fällung beendet, so läßt man die Flüssigkeit unter Durchleiten eines langsamen Schwefelwasserstoffstromes auf Zimmertemperatur abkühlen, der Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt, wird abdekantiert und dann durch 2—3maliges Dekantieren mit reinem Wasser gewaschen und endlich auf das Filter gebracht. Das Auswaschen mit Wasser wird nun solange fortgesetzt, bis keine Chlorreaktion mehr auftritt. Zur Entfernung kleinerer Mengen etwa vorhandenen Schwefels wäscht man mit heißem Alkohol und zwar mit ca. 10 ccm Alkohol für jedes $^1/_{10}$ g Antimontrisulfid. Es ist aber anzuraten, bei jeder Bestimmung die oben (S. 18) angegebene Schwefelprobe zu machen. Hat man aus irgend welchen Gründen Anlaß, das Vorhandensein größerer Mengen Schwefel im Niederschlag zu vermuten, so ist es natürlich vorzuziehen, denselben statt mit Alkohol, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahieren.

Getrocknet wird der so ausgewaschene Niederschlag im Thermostaten bei 100—110°. Die Dauer des Trocknens beträgt etwa $^1/_2$ Stunde. Konstanzwägung ist nicht erforderlich.

Schlußbemerkungen und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse bestätigen die schon eingangs ausgesprochene Vermutung, daß trotz der durch Henz, sowie durch Vortmann-Metzl anscheinend zum Abschluß gebrachten Untersuchung über die Fällung des Antimons als Trisulfid, die Angaben über diese Methode in einigen wichtigen Punkten der Ergänzung und teilweise auch der Berichtigung bedurften. Dabei will ich aber nicht unterlassen, ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß das Verfahren von Vortmann-Metzl in der von diesen Autoren angegebenen Ausführung als eine wertvolle Errungenschaft auf diesem Gebiete zu betrachten ist und vorläufig die einzig sichere Basis bildet, die den Antimonsulfidbestimmungen zu Grunde gelegt werden kann. Als wichtigste Ergebnisse dieser Arbeit hebe ich folgende besonders hervor:

1. Im Gegensatz zu allen früheren Angaben sind sämtliche Antimonsulfidniederschläge als chlorhaltig befunden worden. Der Chlorgehalt ist durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernen, bildet also einen charakteristischen Bestandteil der ausfallenden Verbindung und schwankt ungefähr zwischen 0,3 und 1% (Belege: Seite 36, 37, 1.—6.).

2. Schwarzes, krystallinisches und rotes Trisulfid unterscheiden sich nicht nur durch die auffallende Abweichung in Bezug auf ihre Beschaffenheit, auf welche Unterschiede im Verlauf der Arbeit mehrfach hingewiesen wurde, sondern auch konstant durch ihren Chlorgehalt. Derselbe beträgt bei der roten Modifikation bis zu ca. 1% gegenüber 0,3% bei der schwarzen Modifikation.

3. Der Chlorgehalt des schwarzen Sulfids übt keinen nachteiligen Einfluß auf die Gewichte aus (vergl. Analysen 21 – 30 Seite 24). Diese Feststellung ist insoferne von Bedeutung, als sie einen Schluß auf die Verbindungsform, in der das Chlor vorhanden ist, erlaubt und insbesondere die naheliegende Annahme, dem Chlor eine substituierende Rolle für Schwefel beizulegen, als nicht zutreffend erscheinen läßt. In diesem Falle müßte selbstverständlich eine Gewichtserhöhung im Verhältnis von 32 : 70,9 erfolgen, also auf jedes mg Chlor eine Erhöhung von 0,45 mg, ein Be-

trag, der auch bei den schwarzen, chlorärmeren Sulfidniederschlägen mit einem mittleren Gehalt von 1,9 mg Chlor pro 0,48 g Sb_2O_3 bezw. 0,56 g Sb_2S_3 sich bemerkbar machen müßte, was indeß nicht der Fall ist. Erst bei den chlorreicheren Sulfidniederschlägen treten konstant Gewichtsüberschüsse auf. Warum die schwarzen Sulfidniederschläge trotz des Chlorgehaltes keinen Gewichtsüberschuß aufweisen, dafür kann zur Zeit keine befriedigende Erklärung gegeben werden. Eine solche ist erst dann zu erwarten, wenn gleichzeitig eine genaue Methode zur Bestimmung des Schwefels in derartigen Körpern vorliegt, was bis jetzt aber noch nicht der Fall ist.

4. Alle von mir unter den verschiedensten Fällungsbedingungen erhaltenen Sulfidniederschläge gaben bei 250° Sublimate, und zwar rotes bedeutend stärkere als schwarzes. Im Gegensatze zu den Angaben aller früheren Autoren, die das Auftreten derselben überhaupt beobachteten und auf direkte oder indirekte Oxydation zurückführten, konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Beschläge chlorhaltig waren und nach Versuch Seite 39 dürfte es sich um reines Antimontrichlorid handeln. Daß rotes Sulfid bedeutend stärkere Sublimate gibt als schwarzes, steht in Übereinstimmung mit dem aus den Versuchen 1—6 Seite 39 ersichtlichen, größeren Chlorgehalt des ersteren. Es sind diese meine Feststellungen in Widerspruch mit jenen von Henz (Seite 9), der behauptet, Niederschläge in der Hand gehabt zu haben, die beim Erhitzen auf 300° vollständig gewichtskonstant blieben. Nach meinen Erfahrungen kann die Angabe von Henz nur auf einer ihm unterlaufenen Täuschung beruhen. Daraus folgt, daß das von Henz so sehr empfohlene und auch von Vortmann-Metzl bei einem Teil ihrer Analysen angewandte Erhitzen der Niederschläge zu unterlassen ist, wenn auch zugegeben werden muß, daß zu hohe, mit rotem Sulfid erhaltene Resultate wenigstens in einem Durchgangsstadium auf normale Werte gebracht werden können; es fehlen aber im Ernstfalle alle Anhaltspunkte, um feststellen zu können, welcher der erhaltenen Werte richtig ist.

5. Die Fällung des Antimons ist bei Zimmertemperatur (17°) eine vollständige bis zu 4fach normaler Salzsäurekonzentration (Belege Seite 29). Von 5fach normaler ab treten bereits Nachfällungen in der Kälte durch Verdünnen der Filtrate mit Wasser ein. Bei 7fach normaler fällt bei Zimmertemperatur überhaupt nichts mehr aus (vergl. S. 29). Beginnt man das Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Siedetemperatur, so erhält man schwarzes Sulfid oberhalb 90° nur bei 2- und 3fach normal.

6. Bezüglich der Metallkonzentration ist die vollständige Fällung des Antimons praktisch an keine Grenze gebunden. Sie

ist noch eine quantitative bei Verdünnungen bis zu $^1/_{10\,000}$ normal (Belege Seite 35, No. 57 63) und kann wegen der mehrfach erwähnten Vorzüge des schwarzen Sulfids, insbesondere wegen seiner körnigen Beschaffenheit und der damit zusammenhängenden leichten Filtrierbarkeit noch bei einem Konzentrationsgrad erfolgen, bei dem andere Beschläge wegen der sich einstellenden technischen Schwierigkeiten längst versagen.

7. Die Temperatur übt bei Antimonfällungen insofern einen wesentlichen Einfluß aus, als die Löslichkeit des Antimontrisulfids und die Umwandlungsfähigkeiten desselben in schwarzes Sulfid in hohem Grade von ihr abhängig ist. Während bei 2fach und 3fach normaler Salzsäurekonzentration bei Siedetemperatur eine fast vollständige Fällung eintritt, beginnt dieselbe bei 4fach normaler erst bei 92°, bei 5fach normaler bei 68°, bei 6fach normaler bei 44°, bei 7fach normaler bei 15°. Je niedriger die Temperatur ist, bei der das Ausfallen des Niederschlags beginnt, um so weniger schwarzes Sulfid wird gebildet. Während z. B. bei 2fach normaler Salzsäurekonzentration über 90° typisch schwarzes, krystallinisches Trisulfid nahezu quantitativ ausfällt, ist das bei 44° und 6fach normaler Salzsäurekonzentration ausfallende purpurrot und das aus 7fach normaler Salzsäure bei 15° orangerot. Wie aus den Versuchen (Seite 29) ersichtlich, nehmen bei steigender Konzentration die Antimontrisulfidgewichte stetig zu. Es ist diese Erscheinung wohl lediglich darauf zurückzuführen, daß die bei niedriger Temperatur ausfallenden Niederschläge größere Beimengungen von dem chlorreicheren, roten Sulfid enthalten, zumal in der angegebenen Versuchsreihe die erhaltenen Nachfällungen den bei der Hauptfällung erhaltenen hinzugefügt wurden.

8. Die Bedingungen unter welchen das für analytische Zwecke allein sich eignende Sulfid erhalten wird, hängen, wie oben erwähnt, ab von der Säurekonzentration und von der Temperatur. Bei systematischer Änderung derselben ist der Übergang von der roten zur schwarzen Modifikation kein allmählicher, sondern ein sprungweiser. So ist aus der Tabelle Seite 31 zu entnehmen, daß bereits das geringe Konzentrationsintervall von $^1/_1$ normaler Konzentration hinreicht, um einerseits rotes, anderseits schwarzes Sulfid entstehen zu lassen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Temperatur (vergl. Seite 33). Bei 2fach normaler salzsaurer Lösung liegt die Grenze zwischen 90° und 100°*). Da das rote Trisulfid, wie bereits mehrfach angeführt, durchwegs höhere, bis zu 1%

*) In den erwähnten Tabellen (Seite 31 und 33) ist die jeweilige Grenze für die Bildung der beiden Modifikationen durch einen Querstrich hervorgehoben.

abweichende Werte ergibt, so ist die genaue Kenntnis dieser Grenze für die analytische Praxis von ganz besonderer Bedeutung und falls es noch eines Beweises bedürfte, so wäre der vorliegende Fall wie kaum ein anderer geeignet, uns die praktischen Vorteile vor Augen zu führen, die der Analytiker von präcisen Angaben an Stelle der allgemein gehaltenen und zum Teil in ungeeigneten Maßen ausgedrückten, älteren Vorschriften zu erwarten hat. Dem analytischen Bedürfnis wird nicht dadurch genügt, die günstigsten Bedingungen für einen bestimmten Fall »auszuprobieren«; das anzustrebende Ziel besteht vielmehr in der Beschaffung des Tatsachenmaterials für jeden möglichen oder wenigstens zur Zeit praktisch ins Auge zu fassenden Fall, in der Erforschung der Abhängigkeit der Resultate von den gewählten oder gegebenen Versuchsbedingungen unter planmäßiger Änderung der letzteren u. zw. unter Berücksichtigung ihres ganzen Variationsumfanges.

Berichtigungen.

Seite 5, Zeile 1 statt organisch: anorganisch.

Seite 12, Zeile 7 statt 1. Quantitative Analyse: 1. Qualitative Analyse.

Seite 14, Zeile 7 statt 0,4 mg Il: 0,4 mg Cl; Zeile 8 statt Sb_2O_3: Sb_2O_5; Zeile 13 statt Thiofulfatlösung: Thiosulfatlösung; Zeile 18 statt (siehe Seite): (siehe Seite 36).

Seite 17, Zeile 2 statt (60 ccm HCll von sp. Gew.: (60 ccm HCl vom sp. Gew.

Seite 23, Zeile 16 und 17 statt Kohlenoxyd: Kohlendioxyd.

Seite 24, Zeile 8 von unten, statt Zinn: Zink.

Seite 28, Zeile 16 statt Chloraktion: Chlorreaktion; Zeile 18 statt Seite 9: Seite 18.

Seite 31, 6. Rubrik, Zeile 2 einzufügen + 2,3; 7. Rubrik, Zeile 2 einzufügen + 0,41.

Seite 32, Zeile 2 und 12 von unten, statt 110 ccm: 100 ccm.